

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-176311

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

Jul. 9, 1996

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/24				
C 0 8 K 3/22	K A E			
// C 0 8 L 101/14	L T B			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平6-326127

(22) 出願日 平成6年(1994)12月27日

(71) 出願人 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(72) 発明者 五十嵐 正
和歌山県和歌山市延時140-1-615
(72) 発明者 網屋 毅之
和歌山県和歌山市弘西674-71
(74) 代理人 弁理士 羽鳥 修 (外1名)

(54) 【発明の名称】 改良された高吸水性樹脂の製造法

(57) 【要約】

【目的】 吸水速度、通液性及び膨潤後のゲルの経時安定性を維持しつつ、吸水倍率の優れた高吸水性樹脂の製造法の提供。

【構成】 高吸水性樹脂100重量部に対して水10～100重量部を含水させた含水高吸水性樹脂に、(a)加水分解性基を2個以上有する金属化合物を、前記高吸水性樹脂100重量部に対して0.005～5重量部、及び(b)前記金属化合物と反応し得る官能基を2個以上有する架橋剤を、前記金属化合物/前記架橋剤の重量比=0.1～30で添加し、反応させることを特徴とする高吸水性樹脂の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高吸水性樹脂 100 重量部に対して水 10～100 重量部を含水させた含水高吸水性樹脂に、

(a) 加水分解性基を 2 個以上有する金属化合物を、前記高吸水性樹脂 100 重量部に対して 0.005～5 重量部、及び (b) 前記金属化合物と反応し得る官能基を 2 個以上有する架橋剤を、前記金属化合物／前記架橋剤の重量比＝0.1～30 で添加し、反応させることを特徴とする高吸水性樹脂の製造法。

【請求項 2】 前記高吸水性樹脂がカルボキシル基又はカルボキシレート基を有する親水性ポリマーである、請求項 1 記載の高吸水性樹脂の製造法。

【請求項 3】 前記高吸水性樹脂が水溶性開始剤を含有したカルボキシル基又はカルボキシレート基を有する親水性モノマー水溶液の逆相懸濁重合により得られる親水性ポリマーである、請求項 1 記載の高吸水性樹脂の製造法。

【請求項 4】 前記高吸水性樹脂がアクリル酸又はアクリル酸アルカリ金属塩の重合体又は共重合体である、請求項 2 又は 3 に記載の高吸水性樹脂の製造法。

【請求項 5】 前記金属化合物中の金属が、ケイ素、チタニウム、アルミニウム又はジルコニウムである、請求項 1 に記載の高吸水性樹脂の製造法。

【請求項 6】 前記金属化合物中の加水分解性基が、アルコキシ基、ハロゲン基、イソシアネート基又はアシルオキシ基である、請求項 1 に記載の高吸水性樹脂の製造法。

【請求項 7】 前記架橋剤中の官能基が水酸基、エポキシ基、カルボキシル基、アミノ基又はチオ基である、請求項 1 に記載の高吸水性樹脂の製造法。

【請求項 8】 前記金属化合物がアルコキシチタン又はアルコキシシランであり、前記架橋剤がポリオール及び／又はポリグリシジルエーテルである、請求項 1 に記載の高吸水性樹脂の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、吸水性能及び膨潤後のゲルの安定性に優れた高吸水性樹脂の製造法に関するものであり、更に詳しくは、吸水倍率、吸水速度、通液性及び膨潤後のゲルの経時安定性に優れた高吸水性樹脂の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 現在、高吸水性樹脂として種々のタイプが提案され、文献及び特許的にも多くのものが知られているが、実質的にはポリアクリル酸系高吸水性樹脂がその主流を占めている。ここでいうポリアクリル酸系高吸水性樹脂とは、アクリル酸単量体単位を少なくとも 50 モル% 含み、水には実質的に不溶ではあるが、高度の膨潤性を有する重合体を意味する。そのようなポリアクリル酸系高吸水性樹脂としては、ポリアクリル酸架橋重合

体及び共重合体、デンブナーアクリロニトリルグラフト重合体加水分解物、デンブナーアクリル酸グラフト架橋重合体並びに酢酸ビニルアクリル酸エステル共重合体ケン化物等が挙げられる。通常、これらの重合体及び共重合体に含まれるカルボキシル基の 60～90 モル% は、その水素原子がアルカリ金属で置換された状態にある。

【0003】 実用的には、高吸水性樹脂は通常、粉末又は被膜などの形態で供されている。高吸水性樹脂の性能は、吸水倍率（吸水量）、吸水速度、通液性及び膨潤後のゲルの経時安定性などによって評価される。しかしながら、これらの物性は互いに相反する性質であるものが多いので、それらを両立させることは非常に困難であり、高吸水性樹脂を開発していく上での課題の一つでもある。例えば、吸水倍率の高い高吸水性樹脂（低架橋度のゲル）は吸水速度、通液性及び膨潤後のゲルの経時安定性及びゲル強度が劣る。一方、吸水速度、通液性及び膨潤後のゲルの経時安定性及びゲル強度の優れた高吸水性樹脂（高架橋度のゲル）は吸水倍率が低い傾向にある。

【0004】 これらの問題点を改良するために、近年、種々の方法が提案されている。例えば、特公昭 60-18690 号公報及び特公昭 61-48521 号公報には、高吸水性樹脂の表層部に高架橋密度層を形成させる方法が提案されている。また、特公平 5-19563 号公報、特開昭 61-211305 号公報、特開昭 61-264006 号公報及び特開昭 62-36411 号公報には、カルボキシル基及び／又はカルボキシレート基を含有する高吸水性樹脂を、シランカップリング剤でグラフト処理する方法が、また特開平 6-306118 号公報にはアルコキシチタンで処理する方法が提案されている。更に、高吸水性樹脂に含まれるカルボキシレート基などの官能基と容易に反応する化合物の水溶液、例えば、多価金属塩、ポリグリシジルエーテル又はポリイソシアネートなどの水溶液を高吸水性樹脂に噴霧、加熱して高吸水性樹脂の表層部に高架橋密度層を形成する方法などが知られている。しかし、これらの方法によっても、高吸水性性能及び膨潤後のゲルの経時安定性を両立させるには不十分であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、吸水速度、通液性及び膨潤後のゲルの経時安定性を維持しつつ、吸水倍率の優れた高吸水性樹脂の製造法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の如き問題点を解消すべく、鋭意検討した結果、特定の架橋剤を特定の化合物と併用することにより、高吸水性樹脂の吸水速度、通液性及び膨潤後のゲルの経時安定性の低下を伴わず、吸水倍率を向上させた高吸水樹脂を得る方

法を知見した。

【0007】本発明は、上記知見に基づきなされたものであり、高吸水性樹脂100重量部に対して水10~100重量部を含水させた含水高吸水性樹脂に、(a)加水分解性基を2個以上有する金属化合物を、前記高吸水性樹脂100重量部に対して0.005~5部、及び

(b)前記金属化合物と反応し得る官能基を2個以上有する架橋剤を、前記金属化合物/前記架橋剤の重量比=0.1~30で添加し、反応させることを特徴とする高吸水性樹脂の製造法を提供することにより、上記目的を達成したものである。

【0008】本発明において、上記金属化合物は加水分解されて金属水酸化物となるが、これが縮合する際、これと反応し得る架橋剤を共存させることにより、高架橋密度の架橋体が形成される。この架橋体を高吸水性樹脂の表面近傍に層状に形成させることによって改良された高吸水性樹脂が得られる。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】本発明に用いられる前記高吸水性樹脂としては、通常、自重の1.0倍~1500倍程度の吸水倍率を持つものが望ましい。特に、前記高吸水性樹脂としては、その構成単位にカルボキシル基又はカルボキシレート基を有する親水性ポリマーが好適であるが、これに限定されず重合体の種類や重合方法は問わない。本発明において好適に使用し得る高吸水性樹脂としては、特公昭54-30710号公報、特開昭56-26909号公報、特開平6-93008号公報、特開平6-136012号公報及び国際公開WO94/20543号等に記載の逆相懸濁重合法によるポリアクリル酸ソーダや、特開昭55-133413号公報等に記載の水溶液重合(断熱重合、薄膜重合)によるポリアクリル酸ソーダや、特公昭53-46199号公報等に記載のデンプン-アクリル酸ソーダグラフト重合体等を例示することができる。

【0011】その構成単位にカルボキシル基又はカルボキシレート基を有する親水性ポリマーには、一般に、アクリル酸又はその塩の重合体又は共重合体や、メタクリル酸又はその塩の重合体又は共重合体等があり、ポリアクリル酸及びその塩並びにポリメタクリル酸及びその塩を例示することが出来る。これらの高吸水性樹脂は本発明の方法に好ましく使用し得る。前記塩としてはアルカリ金属塩、特にナトリウム塩を好ましく用いることができる。また、アクリル酸又はメタクリル酸にマレイン酸、イタコン酸、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート又はステレンスルホン酸等のモノマーを高吸水性樹脂の性能を低下させない範囲で共重合せしめた共重合体も本発明の方法に好ましく使用し得る。これらの重合体を製造するに際し、必要であれば、重合

体を架橋させるための化合物を高吸水性樹脂の性能を低下させない範囲で使用する事ができる。

【0012】重合体を架橋させるための前記化合物としては、N, N'-メチレンビスアクリルアミドや(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のジビニル化合物；(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル等のジグリシジルエーテル類；エピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；グルタルアルデヒドやグリオキザール等のポリアルデヒド類；エチレングリコールやグリセリン等のポリオール類；及びエチレンジアミン等のポリアミン類等を挙げることができる。

【0013】本発明において使用する、特に好ましい高吸水性樹脂は、逆相(W/O)懸濁重合法で得られたものである。この理由は、本発明においては、上述の通り含水高吸水性樹脂を使用するが、その場合、高吸水性樹脂の合成後に脱水工程を必要とするため、逆相懸濁重合法で得られた高吸水性樹脂は作業性の点から有利だからである。

【0014】高吸水性樹脂の調製に逆相懸濁重合方法を採用する場合には、上記公知文献に記載される如き常法に従い、カルボキシル基又はカルボキシレート基を有する上述の如き親水性モノマーの水溶液に過硫酸塩や2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジハイドロクロライド等の水溶性開始剤を添加し、ついで逆相懸濁重合用分散剤及び/又は保護コロイドを用いて逆相懸濁重合せしめて、親水性ポリマーを得る。

【0015】前記逆相懸濁重合用分散剤及び保護コロイドとしては、例えば、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート及びポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等のソルビタン脂肪酸エステル；トリメチルステアリルアンモニウムクロリド及びカルボキシメチルジメチルセチルアンモニウム等の陽イオン性及び両性の界面活性剤；ポリオキシエチレンドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム塩及びドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム塩等のアニオン性界面活性剤；アルキルグリコシド等のグリコシド化合物；エチルセルロース及びベンジルセルロース等のセルロースエーテル；セルロースアセテート、セルロースブチレート及びセルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル；マレイン化ポリブタジエン、マレイン化ポリエチレン、マレイン化 α -オレフィン、ステレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート4級塩及びイソプロピルメタクリレート-ジメチルアミノエチルメタクリレート4級塩等の高分子分散剤を挙げることが出来る。これらの分散剤や保護コロイドは、1種類又は2種類以上のいずれを用いても良い。

【0016】逆相懸濁重合の際に用いる非水溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン及びオクタン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン及びデカリン等の脂環族炭化水素；クロルベンゼン、プロ

ムベンゼン及びジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素を挙げることが出来る。

【0017】高吸水性樹脂の形状には特に制限はなく、例えば、球状、りん片状又は無定形状の何れでもよい。高吸水性樹脂の粒子の大きさは、 $50 \sim 2000 \mu\text{m}$ であることが取扱性の点から好ましく、特に好ましい粒子の大きさは $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ である。

【0018】本発明においては、高吸水性樹脂100重量部に対して水10～100重量部、好ましくは25～50重量部を含水せしめて含水高吸水性樹脂を得る。含水量が高吸水性樹脂100重量部に対して10重量部より少ないと前記金属化合物の加水分解性基が加水分解され難く、該金属化合物と反応し得る官能基を有する前記架橋剤との反応率が上がらず、高吸水性樹脂表面に効率よく前記金属化合物及び前記架橋剤からなる架橋層構造を形成できない。一方、含水量が高吸水性樹脂100重量部に対して100重量部を超えると、架橋層構造が高吸水性樹脂の表面近傍ではなく、高吸水性樹脂の内部に形成される傾向にあるため十分な効果が得られ難いばかりでなく、高吸水性樹脂の粒子どうしが融着し易く、粒子を安定に得がなくなる。

【0019】本発明においては前記含水高吸水性樹脂に、(a)加水分解性基を有する金属化合物及び(b)該金属化合物と反応し得る官能基を有する架橋剤をそれぞれ所定量添加する。この場合、高吸水性樹脂(乾燥)に対する、前記金属化合物の添加量は、前記高吸水性樹脂100重量部に対して0.005～5重量部であり、好ましくは0.01～2重量部である。前記金属化合物の添加量が0.005重量部より少ないと、前記金属化合物及び前記架橋剤からなる架橋層構造が前記高吸水性樹脂の表面に十分に形成されないので十分な効果が発現しない。一方、前記金属化合物の添加量を5重量部より多くしても得られる高吸水性樹脂の物性の向上が認められないばかりか、強固な架橋層構造が形成される結果、吸水量及び吸水速度の低下を招くこともある。

【0020】前記架橋剤は、前記金属化合物/前記架橋剤の重量比が0.01～30、好ましくは0.1～20となるような量用いられる。前記架橋剤の使用量が0.01～30の範囲を外れると、表面架橋効果が十分に発現しない。

【0021】前記金属化合物及び前記架橋剤を前記含水高吸水性樹脂に作用させる方法としては特に限定されるものではなく種々の方法がある。例えば、含水量が前記範囲に入る様に調整された含水高吸水性樹脂を分散媒としての有機溶媒中に懸濁させ、これに前記金属化合物及び前記架橋剤を添加・混合して、反応させる方法がある。添加に際しては、エチルセルロース、シュガーエステル又はソルビタンエステル等の分散剤を併用することが望ましい。

【0022】分散媒として用いられる前記有機溶媒には

特に制限はないが、安全性及び作業性等に鑑みて沸点が $30 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲にあるものが好ましい。前記有機溶媒としては、極性溶媒及び非極性溶媒の何れをも使用することができる。前記極性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、クロロホルム及びトルエン等を挙げることができる。一方、前記非極性溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素及び脂環族炭化水素を挙げることができ、具体的にはノルマルヘキサン、シクロヘキサン及びリグロイン等を挙げることができる。

【0023】前記金属化合物及び前記架橋剤を前記含水高吸水性樹脂に添加するに際しては、これらを同時に前記含水高吸水性樹脂に添加してもよいが、まず、前記金属化合物を添加して含水前記高吸水性樹脂の表面処理を行った後に、前記架橋剤を添加することが架橋効率の点から一層好ましい。

【0024】また、前記金属化合物及び前記架橋剤を、懸濁させた前記含水高吸水性樹脂に添加するに際しては、前記金属化合物及び前記架橋剤をそのままの状態では、前記金属化合物及び前記架橋剤をそのままの状態では、前記金属化合物及び前記架橋剤を適当な溶媒に予め溶解させた後に添加すればよい。特に、前記金属化合物を添加する場合には、適当な条件下で前記金属化合物中の加水分解性基を予め加水分解させた後に、懸濁させた前記高吸水性樹脂中に添加してもよい。

【0025】前記金属化合物及び前記架橋剤の架橋反応を円滑に行うためには、懸濁させた前記含水高吸水性樹脂中にこれらを添加・混合した後に加熱することが望ましく、例えば、 $40 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲に加熱して架橋反応させるのが好ましい。

【0026】前記金属化合物及び該金属化合物と反応し得る官能基を有する前記架橋剤を、前記含水高吸水性樹脂に作用させる別法としては、ニーダー等の混練機を用いた、分散媒を使わない方法を例示できる。

【0027】前記金属化合物及び前記架橋剤からなる架橋層構造を、前記含水高吸水性樹脂の表面に均一に形成させるためには、上述した種々の方法のうち、分散媒を用いる方法が特に適している。就中、作業性等に鑑みて、高吸水性樹脂を逆相懸濁重合法で重合し、次いで高吸水性樹脂の含水量を調整した後、その系に前記金属化合物及び前記架橋剤を添加して、架橋反応させる方法が望ましい。

【0028】本発明に用いられる加水分解性基を有する前記金属化合物としては、2個以上の加水分解性基を有する金属化合物ならば特に制限はない。本発明において、「加水分解性基」とは、水と反応することにより、水酸基となり、金属水酸化物を与えるような基をいう。本発明においては、前記金属化合物を1種又は2種以上使用することができる。

【0029】前記金属化合物は、前記加水分解性基を2個以上有するものであればよく、その数に制限はない。

【0030】前記金属化合物中の前記加水分解性基としては、例えば、アルコキシ基（好ましくは炭素原子数1～5）、塩素等のハロゲン基、イソシアネート基及びアシルオキシ基（好ましくは炭素原子数2～4のアルカノイルオキシ基）等が挙げられるが、これらには限定されない。これらのうち、好ましい加水分解性基としては、アルコキシ基が挙げられ、特に好ましい加水分解性基としては、エトキシ基が挙げられる。前記金属化合物中の前記加水分解性基は同一のものであってもよく又は異なるものであってもよい。

【0031】前記金属化合物中の金属としては、例えば、ケイ素のようなⅣA族金属、チタニウム及びジルコニウムのようなⅣB族金属、並びにアルミニウムのようなⅢA族金属等が挙げられるが、これらには限定されない。前記金属として特に好ましいものには、ケイ素及びチタニウムがある。

【0032】前記金属としてケイ素を用いた前記金属化合物の例としては、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン及びテトラエトキシシランポリマー等のアルコキシシラン；テトラクロロシラン及びジメチルジクロロシラン等のクロロシラン；3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン及びビニルトリアセトキシシラン等のシランカップリング剤；ジメチルシリルジイソシアネート、エトキシシランジイソシアネート及びビニルシリルトリイソシアネート等のシリルイソシアネートを挙げることができる。これらのうち、好ましいものとしては、アルコキシシランが挙げられ、特に好ましいものとしては、テトラエトキシシラン及びそのポリマーが挙げられる。

【0033】前記金属としてチタニウムを用いた前記金属化合物の例としては、テトライソプロポキシチタン、そのダイマー及びそのポリマー；テトラブトキシチタン、そのダイマー及びそのポリマー；ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン、ジブトキシビス（トリエタノールアミナト）チタン、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート等のアルコキシチタン；テトラステアロキシチタン、ジヒドロキシビス（ラクタト）チタン等のチタンアシレート等の有機チタネートが挙げられる。これらのうち、好ましいものとしては、アルコキシチタンが挙げられ、特に好ましいものとしては、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン及びジブトキシビス（トリエタノールアミナト）チタンが挙げられる。

【0034】前記金属としてアルミニウムを用いた前記金属化合物の例としては、アルミニウムエチレート、ア

ルミニウムイソプロピレート及びそのオリゴマー、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）等を挙げることができる。これらのうち、好ましいものとしては、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレートが挙げられる。

【0035】前記金属としてジルコニウムを用いた前記金属化合物の例としては、テトライソプロピルジルコネート、テトラブチルジルコネート、ジルコニウムアセチルアセトナート等が挙げられる。また、ジルコアルミニウム系カップリング剤も使用できる。これらのうち、好ましいものとしては、テトライソプロピルジルコネート及びテトラブチルジルコネートが挙げられる。

【0036】上述した種々の金属化合物のうち、得られる高吸水性樹脂の性能、価格、取扱性及び安全性等に鑑み、アルコキシシラン及びアルコキシチタンが好適に使用される。

【0037】本発明に用いられる、前記金属化合物と反応し得る官能基を2個以上有する前記架橋剤としては、前記金属化合物と何らかの化学反応性を有する官能性基を有するものであれば特に制限はない。また、前記金属化合物と反応し得る官能基に変換され得る基を有する化合物も、前記架橋剤の範疇に含まれる。本発明においては、前記架橋剤を1種又は2種以上使用することができる。

【0038】前記官能基の例としては、水酸基、カルボキシル基、アミノ基及びチオ基等が挙げられるが、これらには限定されない。これらのうち、好ましい官能基としては、水酸基が挙げられる。前記架橋剤中の前記官能基は同一のものであってもよく又は異なるものであってもよい。上述した通り、前記架橋剤は、前記官能基を2個以上有するものであるが、前記架橋剤は前記官能基を好ましくは2～4個有する。

【0039】また、前記金属化合物と反応し得る官能基に変換され得る基の例としては、エポキシ基、エステル基、アミド基が挙げられるが、これらには限定されない。これらのうち、好ましい基としては、エポキシ基が挙げられる。前記架橋剤中におけるかかる基は同一のものであってもよく又は異なるものであってもよい。また、前記架橋剤中には、前記官能基と、該官能基に変換され得る前記の基とが存在していてもよい。

【0040】前記架橋剤の具体例としては、エチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ポリグリセリン、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース及びポリ2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のポリオール；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセロールポリグリシジルエーテル及びソルビトールポリグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル；コハク酸、クエン酸、酒石酸及びポリ

(メタ)アクリル酸等のポリカルボン酸；エチレンジアミン、ポリエチレンジアミン及びポリアリルアミン等のポリアミン；1, 2-ジメルカプトエタン等のポリチオールが挙げられる。これらのうち、得られる高吸水性樹脂の性能、色及び臭い等に鑑み、ポリオール及びポリグリシジルエーテルが好適に使用される。

【0041】前記ポリオール類のうち、好適に使用されるものとしては、グリセリン、ポリグリセリン及びポリビニルアルコールが挙げられ、特に好適に使用されるものとしては、ポリグリセリンが挙げられる。

【0042】前記ポリグリシジルエーテル類のうち、好適に使用されるものとしては、(ポリ)エチレングリコールポリグリシジルエーテル及びポリグリセロールポリグリシジルエーテルが挙げられ、特に好適に使用されるものとしては、ポリグリセロールポリグリシジルエーテルが挙げられる。

【0043】上述した前記金属化合物及び前記架橋剤のうち、特に好ましい組み合わせは、前記金属化合物がアルコキシチタン又はアルコキシシランであり、前記架橋剤がポリオール及び又はポリグリシジルエーテルである。

【0044】本発明の方法により得られた高吸水性樹脂は、高吸水性樹脂の表面近傍に前記金属化合物と前記架橋剤とからなる架橋層構造が形成されていると考えられる。この架橋層構造による表面架橋効果によって、本発明の方法により得られた高吸水性樹脂は、高い吸水物性を有しているばかりでなく、膨潤後のゲルの経時安定性にも優れる。

【0045】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例及び比較例を説明するに先立ち、実施例及び比較例において行った測定法について説明する。

【0046】〔吸水量の測定法〕高吸水性樹脂 1 g を大過剰の生理食塩水 (0.9%食塩水) 中に分散して、該高吸水性樹脂をその吸水量が平衡状態になるまで膨潤させた後、生理食塩水を 80 メッシュの金網で濾過し、得られた含水高吸水性樹脂の重量 (W) を測定し、この値を吸水前のポリマー重量 W_0 で除して得られる値、即ち、 W/W_0 を吸水量 (g/g) とした。

【0047】〔吸水速度の測定法〕DW (Demand Wettability) 法を実施する装置として一般的に知られている図 1 に示す測定装置 1 (Demand Wettability Tester) を用い、図 1 に示す如く、生理食塩水 W の液面を等水位にセットした高吸水性樹脂散布台 2 (70mmφ、No.2 濾紙をガラスフィルター No.1 に置いた台) 上に、高吸水性樹脂 P を 0.3 g 散布し、高吸水性樹脂を散布した時点の吸水量を 0 とし、3 分後の吸水量 (この吸水量は、生理食塩水 W の水位の低下量を示すビュレット 3 の目盛で測定される) を測定し、この値を吸水速度を表す吸水量 (ml) とした。

【0048】〔通液速度の測定法〕図 2 に示す測定装置 10 (内径 25.6mm、長さ約 500mm (円筒部分) のガラス円筒管からなるビュレット) に高吸水性樹脂 P 0.5 g を充填し、過剰の生理食塩水を用い、高吸水性樹脂 P を平衡膨潤させ、液面を下部より 200ml のところに合わせてコックをし、膨潤した高吸水性樹脂 P が図示の如く十分に沈降したことを確かめてコックを開き、生理食塩水 W が図に示す 2 本の標線 L (下部より 150ml の地点) と M (下部より 100ml の地点) との間 (液量 50cc) を通過する時間を測定し、標線間の液量 (ml) を測定時間 (min) で除して通液時間 (ml/min) とした。

【0049】〔膨潤後のゲルの経時安定性の評価法〕高吸水性樹脂 1 g を 0.05% の L-アスコルビン酸を含む生理食塩水 45 g で膨潤させ、スクリー管内で密閉し、40℃で 3 時間放置した。その時の膨潤後のゲルの状態を観察することにより膨潤後のゲルの経時安定性を評価した。膨潤後のゲルの経時安定性を、ゲルの流動性、曳索性、保型性を基準とし、以下の表 1 に示す 4 段階で評価した。この評価において、○以上は生理用ナプキン、紙おむつ、成人用シーツ、タンポン、衛生綿などに用いられる吸水性ポリマーとして適する。

【0050】

【表 1】

評価	流動性	曳索性	保型性
◎	無し	無し	変化無し
○	若干有り	若干有り	若干変形
△	有り	有り	一部液状
×	有り	有り	半分以上が液状

【0051】〔実施例 1〕攪拌機、還流冷却器、滴下ポート、窒素ガス導入管を付した 1000ml 4 口フラスコにシクロヘキサン 400ml、エチルセルロース (ハークユリーズ製、商品名エチルセルロース N-100) 0.625 g (0.5wt% 対生成ポリマー) を仕込み、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出し、75℃まで昇温した。別のフラスコ中にアクリル酸 102.0 g をイオン交換水 25.5 g で希釈し、外部より冷却しつつ、30wt% 水酸化ナトリウム水溶液 140 g で中和した。次いで、過硫酸カリウム 0.204 g を水 7.5 g に溶解させたものを添加・溶解した後、窒素ガスを吹き込み水溶液内に残存する酸素を除去した。このフラスコ内容物を上記 4 口フラスコに一時間かけて滴下し、重合した。重合終了後、脱水管を用い、共沸脱水を行い、高吸水性樹脂の含水量を高吸水性樹脂 100 重量部に対して 30 重量部に調整した。この含水高吸水性樹脂がシクロヘキサン中に分散した状態のものにテトラエトキシシラン 0.153 g (0.12wt% 対生成ポリマー) をシクロヘキサン 5 g に溶解したものを添加し、75~8

0℃で15分間攪拌した。次いで、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル（ナガセ化成工業（株）製、商品名デナコールEX-512）0.077g（0.061wt%対生成ポリマー）を水4gに溶解したものを添加し、75～80℃で1時間反応させ、ポリグリセロールポリグリシジルエーテルを用い架橋せしめた。生成したゲルを分別し、減圧下に乾燥することにより、高吸水性樹脂を126g得た。この様にして得られた高吸水性樹脂の生理食塩水に対する吸水量、吸水速度、通液速度、膨潤後のゲルの経時安定性を測定した。評価結果を表2

に示す。

【0052】〔実施例2～16〕表2に示す種類及び量の金属化合物、架橋剤、逆相懸濁重合用分散剤を用い、表2に示す含水量において金属化合物、架橋剤を添加する以外はすべて実施例1と同様に重合及び後処理を行い、高吸水性樹脂を得た。この高吸水性樹脂について実施例1と同様の評価を行った。各々の結果を表2に示す。

【0053】

【表2】

実施例	金属化合物 種類/wt%	架橋剤 種類/wt%	含水量 wt%	逆相懸濁重合用 分散剤 種類/wt%	吸水量 g/g	吸水速度 ml/0.3g	通液速度 ml/min	安定性
1	LS-2430/0.12	PPG/0.061	30	EC/0.5	65.3	6.5	41.2	○
2	LS-1890/0.24	PPG/0.061	30	EC/0.5	64.6	6.3	40.3	○
3	PS9125/0.08	PPG/0.061	30	EC/0.5	64.8	6.6	44.5	◎
4	PS9125/0.61	PVA/0.16	30	SoE/3.0	66.1	6.7	39.9	○
5	PS9125/0.41	HEC/0.20	25	EC/0.5	65.5	5.9	44.1	○
6	TSL8032/0.16	PHEA/0.065	30	SoE/3.0	59.2	5.8	28.4	○
7	KBE903/0.12	EDG/0.082	25	EC/0.5	62.3	6.4	43.8	○
8	B-1/0.20	EDG/0.082	30	SoE/0.5	63.6	6.8	31.0	◎
9	B-10/0.12	SPCE/0.061	25	EC/0.5	66.5	5.9	48.7	◎
10	T-50/0.08	PPG/0.061	30	ES/0.5	56.3	9.8	102.4	○
11	T-50/0.24	HEC/0.12	35	ES/0.5	58.1	10.1	109.8	○
12	T-50/0.20	PEI/0.20	25	AG/1.0	61.4	4.9	156.7	○
13	TAT/0.12	GLY/0.082	30	EC/0.5	54.4	5.9	46.2	◎
14	TAT/0.12	DDG/0.061	30	ES/0.5	58.1	10.4	110.8	○
15	ALCH/0.20	PVA/0.20	35	AG/1.0	60.8	8.3	141.9	○
16	IPZ/0.29	PPG/0.081	30	EC/0.5	56.5	5.6	58.2	○

*) 対生成ポリマー

【0054】注1) 金属化合物

LS-2430: テトラエトキシシラン（信越化学工業（株）製）

LS-1890: メチルトリエトキシシラン（信越化学工業（株）製）

PS9125: ポリエトキシシロキサン（ヒュルス

製）

TSL8032: ジメチルクロロシラン（東芝シリコーン（株）製）

KBE903: 3-アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業（株）製）

B-1: テトラブトキシチタン（日本曹達

(株) 製)

B-10 ; テトラブトキシチタンポリマー (日本曹達 (株) 製)

T-50 ; ジイソプロポキシビス (アセチルアセトナト) チタン (日本曹達 (株) 製)

TAT ; ジブトキシビス (トリエタノールアミナト) チタン (日本曹達 (株) 製)

ALCH ; エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート (日研ファインケミカル (株) 製)

IPZ ; テトライソプロピルジルコネート (ダイナマイト・ノーベル・ジャパン製)

注2) 架橋剤

PVA ; ポリビニルアルコール (重合度 500)、(和光純薬製)

GLY ; グリセリン (和光純薬製)

HEC ; ヒドロキシエチルセルロース SP400 (ダイセル化学工業 (株) 製)

PHEA ; ポリヒドロキシエチルアクリレート

PGPG ; ポリグリセロールポリグリシジルエーテルデナコール EX-512 (ナガセ化成工業製)

EGDG ; エチレングリコールジグリシジルエーテルデナコール EX-810 (ナガセ化成工業製)

SPGE ; ソルビトールポリジグリシジルエーテルデナコール EX-611 (ナガセ化成工業製)

PEI ; ポリエチレンイミン、エポミン SP-200 (分子量 1万)、(日本触媒製)

注3) 含水量

乾燥高吸水性樹脂 100 重量部に対する水の重量部数

注4) 逆相懸濁重合用分散剤

EC ; エチルセルロース N-100 (ハーキュレス製)

SE ; リョートーシュガーエステル S-570 (三菱化成食品製)

SE ; ソルビタンエステルレオドール SP-S10 (花王製)

ES ; ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート、エマル E-27C (花王製)

AG ; ドデシルグルコシド (糖縮合度 1.25)

【0055】〔実施例 17〕 攪拌機、還流冷却器、滴下ロートを付した 1000ml 4 口フラスコに 0.5mmHg のもと、120℃で 24 時間乾燥したアクアリック CAW-4 (日本触媒製、水溶液重合系高吸水性樹脂) 125g、シクロヘキサン 400ml、エチルセルロース (分散剤: ハーキュリーズ製、商品名エチルセルロース N-100) 0.625g を仕込み、75~80℃まで昇温した。昇温後、イオン交換水 37.5g を加え、30 分間還流下で攪拌することにより、高吸水性樹脂の含水量を高吸水性樹脂 100 重量部に対して 30 重量部に調整した。この含水高吸水性樹脂をシクロヘキサンに分散せしめ、これにテトラエトキシシラン (信越化学 (株)

製、商品名 LS-2430) 0.25g (0.20wt% 対高吸水性樹脂) をシクロヘキサン 5g に溶解したものを添加し、75~80℃で 15 分間攪拌した。次いで、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル (ナガセ化成工業 (株) 製、商品名デナコール EX-512) 0.102g (0.082wt% 対高吸水性樹脂) を水 4g に溶解したものを添加し、75~80℃で 1 時間反応させ、ポリグリセロールポリグリシジルエーテルを架橋せしめた。生成したゲルを分別し、減圧下に乾燥することにより高吸水性樹脂を得た。この様にして得られた高吸水性樹脂の生理食塩水に対する吸水量、吸水速度、通液速度、膨潤後のゲルの経時安定性を測定した。評価結果を表 3 に示す。

【0056】〔実施例 18〕 実施例 17 の高吸水性樹脂アクアリック CAW-4 の代わりにダイヤウエット US11-60 (三菱油化製、懸濁重合系高吸水性樹脂) を用い、分散剤は用いず、表 3 に示す種類及び量の金属化合物、架橋剤を用い、表 3 に示す含水量において金属化合物、架橋剤を添加する以外はすべて実施例 17 と同様に架橋処理を行い、高吸水性樹脂を得た。この高吸水性樹脂について実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0057】〔実施例 19〕 実施例 17 の高吸水性樹脂アクアリック CAW-4 の代わりにアロンザップ RS-2 (東亜合成製、水溶液重合系高吸水性樹脂) を用い、分散剤は用いず、表 3 に示す種類及び量の金属化合物、架橋剤を用い、表 3 に示す含水量において金属化合物、架橋剤を添加する以外はすべて実施例 17 と同様に架橋処理を行い、高吸水性樹脂を得た。この高吸水性樹脂について実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0058】〔実施例 20〕 実施例 17 の高吸水性樹脂アクアリック CAW-4 の代わりにアクアキープ 10SH-P (住友精化製、懸濁重合系高吸水性樹脂) を用い、表 3 に示す種類及び量の金属化合物、架橋剤、分散剤を用い、表 3 に示す含水量において金属化合物、架橋剤を添加する以外はすべて実施例 17 と同様に架橋処理を行い、高吸水性樹脂を得た。この高吸水性樹脂について実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0059】〔実施例 21〕 攪拌機、還流冷却器、滴下ロートを付した 1000ml 4 口フラスコに 0.5mmHg のもと、120℃で 24 時間乾燥したアクアリック CAW-4 (日本触媒製、水溶液重合系高吸水性樹脂) 125g、シクロヘキサン 400ml を仕込み、75~80℃まで昇温した。昇温後、イオン交換水 37.5g を加え、30 分間還流下で攪拌することにより、高吸水性樹脂の含水量を高吸水性樹脂 100 重量部に対して 35 重量部に調整した。この含水高吸水性樹脂をシクロヘキサンに分散せしめ、これに予め pH 3.5 の酢酸水溶液中で加水分解しておいたメチルトリエトキシシラン (信越

化学(株)製、商品名LS-1890) 0.125 g (0.10wt%対高吸水性樹脂)を含む水溶液3.0 gを添加し、75~80℃で15分間攪拌した。次いで、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル(ナガセ化成工業(株)製、商品名デナコールEX-512) 0.051 g (0.041wt%対高吸水性樹脂)を水4 gに溶解し添加し、75~80℃で1時間反応させ、ポリグリセロールポリグリシジルエーテルを架橋せしめた。生成したゲルを分別し、減圧下に乾燥することにより、表面にポリグリセロールポリグリシジルエーテルの架橋層構造を有する高吸水性樹脂を得た。この様にして得られた高吸水性樹脂の生理食塩水に対する吸水量、吸水速度、通液速度、膨潤後のゲルの経時安定性を測定した。評価結果を表3に示す。

【0060】〔実施例22〕噴霧ノズルを付した1000mlのニーダーに、0.5mmHgのもと120℃で24時間乾燥したアクアリックCAW-4(日本触媒製、水溶液重合系高吸水性樹脂)125 g、シクロヘキサン400mlを仕込み、75~80℃まで昇温した。昇温後、内容物を攪拌しながらイオン交換水37.5 gを加え、その後、更に30分間攪拌し、高吸水性樹脂の含水量を高吸水性樹脂100重量部に対して25重量部に調整した。この含水高吸水性樹脂にテトラエトキシシラン(信

越化学(株)製、商品名LS-2430) 0.25 g (0.20wt%対高吸水性樹脂)をシクロヘキサン5 gに溶解した溶液を噴霧ノズルを用いて添加し、75~80℃で15分間攪拌した。次いで、ビニルアルコール(和光純薬製、重合度500) 0.102 g (0.082wt%対高吸水性樹脂)を水4 gに溶解した水溶液を噴霧ノズルを用いて添加し、75~80℃で1時間反応させた。生成したゲルを減圧下に乾燥することにより高吸水性樹脂を得た。この様にして得られた高吸水性樹脂の生理食塩水に対する吸水量、吸水速度、通液速度、膨潤後のゲルの経時安定性を測定した。評価結果を表3に示す。

【0061】〔実施例23〕実施例22の高吸水性樹脂アクアリックCAW-4の代わりにアロンザップRS-2(東亜合成製、水溶液重合系高吸水性樹脂)を用い、表3に示す種類及び量の金属化合物、架橋剤を用い、表3に示す含水量において金属化合物を添加する以外はすべて実施例22と同様に処理を行い、高吸水性樹脂を得た。この高吸水性樹脂について実施例1と同様の評価を行った。結果を表3に示す。

【0062】

【表3】

実施例	金属化合物 種類/wt%	架橋剤 種類/wt%	含水量 wt%	分散剤 種類/wt%	吸水量 g/g	吸水速度 ml/0.3g	通液速度 ml/min	安定性
17	LS-2430/0.20	PGG/0.082	30	EC/0.5	55.1	9.6	108.3	◎
18	LS-1890/0.082	EGG/0.041	35	無し	54.6	8.7	110.2	○
19	PS9125/0.12	PGG/0.041	30	無し	58.3	9.5	148.1	○
20	PS9125/0.16	HEC/0.082	30	SE/0.5	53.2	4.9	72.9	◎
21	LS-1890/0.10	PGG/0.041	35	無し	58.9	9.2	102.6	◎
22	LS-2430/0.20	PVA/0.082	25	無し	54.4	5.9	139.2	○
23	TAT/0.24	PGG/0.041	30	無し	55.2	8.3	89.3	○

*) 対高吸水性樹脂

【0063】〔比較例1～5〕表4に示す種類及び量の金属化合物、架橋剤、逆相懸濁重合用分散剤を用い、表4に示す含水量において金属化合物、架橋剤を添加する以外はすべて実施例1と同様に重合を行い、高吸水性樹

脂を得た。この高吸水性樹脂について実施例1と同様の評価を行った。各々の結果を表4に示す。

【0064】

【表4】

比較例	金属化合物 種類/wt% ^{*)}	架橋剤 種類/wt% ^{*)}	含水量 wt%	逆相懸濁重合用 分散剤 種類/wt% ^{*)}	吸水量 g/g	吸水速度 ml/0.3g	通液速度 ml/min	安定性
1	無し	PGPG/0.10	30	無し	54.6	8.2	110.6	△
2	LS-2430/0.20	無し	35	無し	58.7	2.9	104.1	×
3	PS9125/0.15	PGPG/0.10	5	無し	58.1	7.8	98.4	×
4	T-50/0.20	無し	30	無し	59.3	3.6	72.9	×
5	T-50/10.0	PVA/10.0	30	SJE/2.0	39.8	1.6	188.7	◎

*) 対生成ポリマー

【0065】

【発明の効果】本発明によれば、加水分解性基を2個以上有する金属化合物及びこの金属化合物と反応し得る官能基を2個以上有する架橋剤を高吸水性樹脂に添加混合し、加熱反応させて該高吸水性樹脂の表面に該金属化合物及び該架橋剤による架橋層構造を形成することにより、吸水倍率、吸水速度、通液性、膨潤後のゲルの経時安定性等の吸収特性に著しく優れた高吸水性樹脂を、初めて製造することが可能になった。従って、本発明によって得られる高吸水性樹脂は、その特徴を生かして生理用ナプキン、紙おむつ、成人用シート、タンポン、衛生綿などに用いられる吸水性ポリマーとして有用である。また長時間使用してもゲル構造が劣化しにくく、更に弾

性に富むので、種々の園芸用の保水剤として、土壤建築等の止水剤として使用可能であり、また形状、弾力性、吸水性、通気性の重要視される化粧品の実用も期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例及び比較例で使用した生理食塩水の吸水速度の測定装置を示す概略図である。

【図2】 実施例及び比較例で使用した生理食塩水の通液速度を示す概略図である。

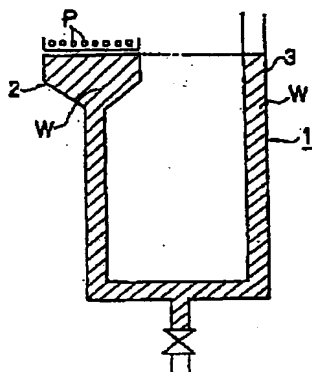
【符号の説明】

- 1 高吸水性樹脂の吸水速度を測定する測定装置
- 2 高吸水性樹脂散布台
- 3 ビュレット

10 生理食塩水の通液速度の測定装置
W 生理食塩水

P 高吸水性樹脂
M、L 標線

【図1】



【図2】

